

PCT/JP03/11597

09.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Rec'd PCT/PTO 11 MAR 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月12日

REC'D 30 OCT 2003

W.P.O. PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-267341
[ST. 10/C]: [JP2002-267341]

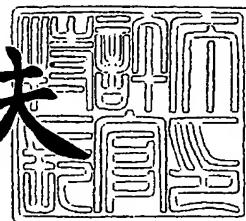
出 願 人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3074916

【書類名】 特許願

【整理番号】 K053P36

【提出日】 平成14年 9月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 8/42
C08F 8/44
C08F 8/04
C08F136/14

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府河内長野市南花台 5 丁目 1 0 番 8 号

【氏名】 松本 章一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市須磨区神の谷 4 丁目 2 番 3 2 号

【氏名】 小谷 徹

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100080034

【弁理士】

【氏名又は名称】 原 謙三

【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003229

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0111475

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造に用いる金属イオン含有高分子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものであることを特徴とする金属微粒子分散高分子。

【請求項 2】

上記結晶性有機高分子が、カルボキシル基を有するジエンの重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の金属微粒子分散高分子。

【請求項 3】

上記金属微粒子が、銀、金、および白金族元素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の微粒子であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の金属微粒子分散高分子。

【請求項 4】

有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子の製造方法であって、

酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製するステップと、

上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させるステップとを含むことを特徴とする金属微粒子分散高分子の製造方法。

【請求項 5】

酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つことを特徴とする金属イオン含有高分子。

【請求項 6】

酸性基またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することを特徴とする金属イオン含有高分子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材料、電子材料等として好適に用いることができる、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子およびその製造方法と、上記金属微粒子分散高分子の製造中間体として好適に用いられ、また、それ自体で抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒等として好適に用いることができる金属イオンを含有する有機高分子（金属イオン含有高分子）およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

有機／無機複合化に関しては多くの研究があり、有機高分子に無機材料を複合化させた有機／無機複合材料も開発されている。

【0003】

例えば、金属イオンをゲストとして取り込める有機高分子として、ポリエチレンオキシドやその類似体、それらを側鎖に含むグラフトポリマーなどが、アルカリ金属イオン等の金属イオンをゲストとして取り込むことはよく知られ、イオン伝導材料として利用されている（非特許文献1参照）。

【0004】

また、高分子配位子に対して銅、鉄、コバルト、ロジウム等の遷移金属を配位させた高分子量の有機金属錯体が知られている（非特許文献2、特に第4頁の図1、2参照）。このような高分子量の有機金属錯体は、材料として使いやすい、複合化が容易、高機能化などの特徴がある。また、機能としては、合成（触媒、試薬）機能、分離機能、生理機能、物性機能などがある。

【0005】

また、金属微粒子を含む有機高分子として、銀微粒子や金微粒子と有機高分子とを複合化させる技術が種々知られている。例えば、(1) 金コロイドとカチオン性高分子との交互吸着により、明瞭な構造を持つ超格子構造を作製する技術、(2) 真空蒸着で金属ナノ粒子をつくり、低温でトラップした後、高分子で安定化して複合体をつくる物理的な高分子-金属ナノ粒子複合体の合成法、(2) ポリ(N-ビニル-2-ピロリドン) (PVP) 等の高分子安定化剤の存在下、金イオン、白金イオン、パラジウムイオン、ロジウムイオン、イリジウムイオン等の金属イオンを還元剤で還元する化学的な高分子-金属ナノ粒子複合体の合成法等が知られている(非特許文献3)。また、比較的分子量の大きい(炭化水素鎖の鎖長が炭素数6~12程度)カチオン性イソニトリル保護剤を用いて貴金属ナノ粒子を調製する技術が知られている(非特許文献4参照)。

【0006】

また、例は限られているが、インターカレーションを利用した層状構造を有する有機/無機複合材料が知られている。例えば、グラファイト、粘土鉱物、金族酸化物などの無機の層状物質を用い、ゲスト分子として有機物をインターカレートした有機/無機複合材料が知られている。

【0007】

一方、近年、本願発明者等は、ムコン酸誘導体やソルビン酸誘導体の結晶重合で得られる、カルボキシル基を含む層状の結晶性有機高分子がインターカレーションのホスト化合物として機能し、アルキルアミンなどの有機ゲスト分子を結晶中に可逆的に取り込む(インターカレートする)ことができることを報告している(非特許文献5参照)。

【0008】

【非特許文献1】

高分子学会編、「電子機能材料」、共立出版株式会社、1992年、p. 279~290

【0009】

【非特許文献2】

戸嶋直樹、金子正夫、関根光男著、「高分子新素材 One Point-25 高分

子錯体」、共立出版株式会社、1990年、p. 1～13

【0010】

【非特許文献3】

日本化学会編、「季刊化学総説No. 42 無機有機ナノ複合物質」、学会出版センター、1999年、p. 135～159

【0011】

【非特許文献4】

米澤徹、「カチオン性イソニトリル保護剤を用いた貴金属ナノ粒子の調製」、高分子加工、(株)高分子刊行会、第51巻、第8号、2002年8月、p. 343～347

【0012】

【非特許文献5】

小谷徹、松本章一、「全無溶媒プロセスによる有機層間化合物の合成」、マテリアルステージ、(株)技術情報協会、第1巻、第11号、2002年2月、p. 48～52

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、非特許文献1～4に記載されているような従来の有機／無機複合材料に用いられてきた有機高分子あるいは比較的高分子量の有機化合物は全て、非晶性または部分結晶性の有機高分子であった。非晶性もしくは部分結晶性の有機高分子は、結晶性有機高分子と比較して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の点で劣る。そのため、従来の有機／無機複合材料もこのような各種特性の点で改善の余地があると考えられる。

【0014】

また、一般に、有機高分子と無機物質とは相溶性が悪いため、材料全体に均一に分散させることは困難である。そのため、従来の金属微粒子と有機高分子との複合化においては、多くの場合（特に物理的方法の場合）、数ナノから十数ナノ

メートルの大きさの金属微粒子を有機高分子中に分散させることが難しく、金属微粒子の特性を十分に生かすことができない。

【0015】

また、従来知られている、インターカレーションを利用した層状構造を有する有機／無機複合材料はすべて、ホスト化合物として無機物質を用い、ゲスト分子として有機物をインターカレートしたものである。層状構造を有する有機高分子に対してゲスト分子として無機物をインターカレートした有機／無機複合材料は知られていない。

【0016】

また、本願発明者等が非特許文献5で報告している層状の結晶性有機高分子に対するインターカレーションは、有機化合物をゲスト分子として導入するものであり、層状構造を有する有機高分子に対してゲスト分子として金属イオンをインターカレートした例は知られていない。

【0017】

本発明は、上記従来の問題に鑑みなされたものであり、その目的は、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造中間体として好適に用いられる新規な金属イオン含有高分子およびその製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本願発明は、金属イオンであるアルカリ金属イオン等が、層状の結晶性有機高分子に対してインターカレーション反応で層間に導入可能であり、かつ、銀イオン等の貴金属イオンともイオン交換可能であり、また、還元によって金属微粒子を生成することを見出しなされたものである。

【0019】

本願発明は、層状の結晶性有機高分子中に金属イオンをゲスト物質としてインターカレーション反応により導入し、さらに、必要に応じてイオン交換を行った

後、還元を行うことによって金属微粒子が結晶性有機高分子中で生成させ、ナノレベル（数ナノから十数ナノメートル）の大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子中に分散した新規な無機／有機複合材料を提供するものである。

【 0 0 2 0 】

本発明の金属微粒子分散高分子は、上記の課題を解決するために、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものであることを特徴としている。

【 0 0 2 1 】

上記構成によれば、固体の分子レベルの層状構造を保ったまま反応が進行するインターカレーションの特性を利用して、結晶性有機高分子の層状構造を保ったまま、金属イオンが結晶性有機高分子の層状構造中に導入された後、還元されることによって、ナノレベルの大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子の層状構造中に均一に分散された状態となっている。それゆえ、上記構成の金属微粒子分散高分子は、高い抗菌活性や触媒作用を示すと考えられる。また、上記構成の金属微粒子分散高分子は、生成する金属微粒子の大きさが数ナノメートルであり、その微粒子の大きさに応じて可視領域に特徴的な吸収特性を示すので、光学材料や電子材料としても好適であると考えられる。

【 0 0 2 2 】

また、上記構成によれば、金属微粒子を層状の結晶性有機高分子と複合化した新規な有機／無機複合材料であるので、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の向上が図れる。

【 0 0 2 3 】

したがって、上記構成によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分

子を提供できる。

【0024】

本発明の金属微粒子分散高分子の製造方法は、上記の課題を解決するために、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子の製造方法であって、酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製するステップと、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させるステップとを含むことを特徴としている。

【0025】

上記方法によれば、結晶性有機高分子の層状構造中にインターカレーションにより金属イオンを導入することができ、また、この金属イオンの光還元によりナノサイズの銀微粒子を結晶性有機高分子中で生成し、金属微粒子分散高分子を得ることができる。これにより、ナノレベルの大きさの金属微粒子が結晶性有機高分子の層状構造中に均一に分散された状態の金属微粒子分散高分子を製造することができる。また、上記方法では、層状の結晶性有機高分子と金属イオンを含む物質とを混合するだけで金属イオンが均一に分散した金属イオン含有高分子を調製することができる。

【0026】

したがって、上記方法によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を簡便な操作で製造することができる。

【0027】

本発明の金属イオン含有高分子は、上記の課題を解決するために、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つことを特徴としている。

【0028】

前記金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適な新規の金属イオ

ン含有高分子を提供することができる。また、上記金属イオン含有高分子自体も、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材料、電子材料等として利用可能である。

【0029】

また、上記金属イオン含有高分子も、金属微粒子分散高分子と同様、金属イオンを層状の結晶性有機高分子と複合化した新規な有機／無機複合材料であるので、非晶質または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して、熱安定性、難燃性、弾性率、引っ張り強度、曲げ強度、耐衝撃性、耐磨耗性、線膨張係数、寸法安定性、成型加工性、電気特性、絶縁破壊強度、誘電率、高温特性、耐候性、耐加水分解性などの特性の向上が図れる。

【0030】

したがって、上記構成によれば、金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を提供できる。

【0031】

本発明の金属イオン含有高分子の製造方法は、上記の課題を解決するために、酸性基またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合することを特徴としている。

【0032】

上記方法によれば、層状の結晶性有機高分子と金属イオンを含む物質とを混合するだけで金属イオンが均一に分散した金属イオン含有高分子を製造することができる。したがって、上記方法によれば、前述した金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を簡便に製造することができる。

【0033】

なお、本願明細書において、「結晶性有機高分子」とは、結晶化した有機高分子（一般には、これを結晶化の度合いにかかわらず結晶性高分子と呼んでいる）のうち、結晶化していない部分（非晶部）を全くあるいは僅かしか含まず、ほぼ

結晶化した部分のみからなる有機高分子を指すものとする。このようなほぼ結晶化した部分のみからなる有機高分子は、種類が限られており、トポケミカル重合で得られるものが代表的である。これに対し、「部分結晶性の有機高分子」とは、従来知られている結晶性を持つ有機高分子（一般に結晶性高分子と呼ばれているもの）の多くが相当するものであり、有機高分子を溶液あるいは熔融状態から溶媒の蒸発あるいは冷却によって固化（結晶化）させたときに、有機高分子全体が完全に結晶化できないため、結晶化していない部分（非晶部）を含むものである。両者は、粉末X線回折によって明確に区別することができる。すなわち、部分結晶性の有機高分子の粉末X線回折プロファイルには、結晶性の鋭いピークと、非晶性のブロードなピークとの両方が観察される。これに対し、本発明で用いる「結晶性有機高分子」では、非晶性のブロードなピークが観察されず、結晶性の鋭いピークのみが観察される。また、「層状の結晶性有機高分子」とは、層状結晶構造を持つ結晶性有機高分子を指す。

【0034】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。

【0035】

本発明に係る金属微粒子分散高分子は、有機高分子中に金属微粒子が分散されている金属微粒子分散高分子であって、金属イオンを、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にインターカレートした後、還元することによって得られるものである。

【0036】

上記の酸性基を有する層状の結晶性有機高分子としては、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が好ましく、カルボキシル基を有するジエンの重合体がより好ましく、ポリムコン酸結晶およびポリソルビン酸結晶が最も好ましい。

【0037】

上記金属微粒子としては、銀、金、白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）、ニッケル、銅、亜鉛等の少なくとも

1種の遷移金属微粒子が好ましく、貴金属元素の微粒子、すなわち、銀、金、および白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）からなる群より選ばれる少なくとも1種の微粒子が特に好ましい。これにより、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）等として好適に利用可能な金属微粒子分散高分子を提供できる。また、貴金属のナノ微粒子は、バルク状態とは異なる電氣的、光学的特性を示すことが知られており、特異な機能の発現が期待される。そのため、貴金属のナノ微粒子は、光学材料や電子材料としての用途にも使用できると考えられる。なお、上記金属イオンとしては、上記金属微粒子に対応する金属イオンを用いればよい。

【0038】

本発明に係る金属微粒子分散高分子は、ホスト化合物としての酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがゲスト分子としてインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製するステップと、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させるステップとを含む製造方法によって製造される。

【0039】

上記酸性基を有する層状の結晶性有機高分子としては、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が好ましく、カルボキシル基を有するジエンの重合体がより好ましく、ポリムコン酸結晶およびポリソルビン酸結晶が最も好ましい。

【0040】

次に、金属イオン含有高分子の製造方法について説明する。

【0041】

本発明に係る金属イオン含有結晶性有機高分子の製造方法としては、酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、金属イオンを含む物質とを混合する方法が好ましい。

【0042】

上記金属イオンを含む物質としては、特に限定されるものではないが、金属の水酸化物を用いることが好ましい。これにより、金属イオンを効率的に結晶性有

機高分子の層間に導入することができる。

【0043】

また、金属イオンを含む物質を上記結晶性有機高分子と混合する際には、上記結晶性有機高分子を溶媒中に含浸あるいは分散させることが好ましく、金属イオンを含む物質の溶液中に上記結晶性有機高分子を含浸あるいは分散させることがより好ましい。これにより、金属イオンを効率的に結晶性有機高分子の層間に導入することができる。上記溶媒としては、金属イオンを対イオンから解離させることができ、かつ、結晶性有機高分子が溶解しないものであればどのような溶媒を用いてよく、メタノールやイソプロパノール等のアルコールをはじめとして、アセトンやメチルエチルケトン等のケトン；*tert*-ブチルメチルエーテル等のエーテル；1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン等の芳香族炭化水素；ヘキサン等の脂肪族炭化水素等の有機溶媒を用いることができる。これらのうち、アルコール、特にメタノールが好ましい。金属イオンを含む物質の溶液は、金属イオンの導入効率を高めるために、0.25 mol/l 以上の濃度であることが好ましく、1 mol/l 以上の濃度であることが特に好ましい。

【0044】

また、金属イオンとしてアルカリ金属イオン以外の金属イオン、特に貴金属元素イオンを導入する場合、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子と、アルカリ金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間にアルカリ金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製した後、上記金属イオン含有高分子中のアルカリ金属イオンを、アルカリ金属イオン以外の金属イオンにイオン交換することが好ましい。これにより、結晶性有機高分子の層間に対して、金属イオンを直接的に導入する場合よりも効率的に金属イオンを導入することができる。

【0045】

イオン交換の方法としては、例えば、アルカリ金属イオン以外の金属イオンを含む物質を水やアルコール等の溶媒中に溶解させた溶液に対して、アルカリ金属イオンがインターカレートされた金属イオン含有高分子を含浸させる方法を用い

ることができる。アルカリ金属イオン以外の金属イオンを含む物質としては、金属イオンが銀イオンである場合、硝酸銀の溶液が好適である。また、硝酸銀の溶液は、イオン交換効率を高めるために、 0.25 mol/l 以上の濃度であることが好ましく、 1 mol/l 以上の濃度であることが特に好ましい。

【0046】

上記酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子としては、スルホン酸基および／またはそのアンモニウム塩、カルボン酸および／またはそのアンモニウム塩等を有する層状の結晶性有機高分子が挙げられるが、カルボン酸アンモニウム基（一般式 COO^-Z^+ ； Z^+ は、 NH_4^+ 、第1級アンモニウムイオン、第2級アンモニウムイオン、第3級アンモニウムイオン、または第4級アンモニウムイオン）を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子が特に好ましい。

【0047】

次に、上記の製造方法に用いるカルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子について説明する。

【0048】

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子は、層状構造をもち、カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子であれば、特に制限なく用いることができるが、カルボン酸アンモニウム基を有する共役ジエンの重合体、例えばポリムコン酸アンモニウムやポリソルビン酸アンモニウム、ポリブタジエンカルボン酸アンモニウムなどが好ましく、ポリムコン酸アンモニウムおよびポリソルビン酸アンモニウムがさらに好ましい。

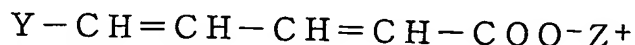
【0049】

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶性有機高分子は、カルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま重合させる方法により得られる。

【0050】

カルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーは、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するものであればよいが、共役ジエン部分を有する

ものが好ましい。したがって、上記モノマーは、カルボキシル基を有する共役ジエンであることが好ましい。上記共役ジエンとしては、以下の一般式



で表されるものが代表的である。ここで、Yは、カルボキシル基、カルボキシル基誘導体基（エステル基、アミド基、カルボン酸アンモニウム基等）、官能基を有してもよい炭化水素基、または水素から選択される。なお、上記一般式で表される共役ジエンにおいて、共役ジエン部分の炭素に直接結合している水素の一部を炭化水素基に置換してもよい。

【0051】

上記カルボン酸アンモニウム基を有するモノマーは、カルボキシル基を有する共役ジエンと、アミンとを、溶媒等の液体媒質中で、あるいは液体媒質の非存在下で混合させて、カルボキシレートイオンとアンモニウムイオンとをイオン結合させることにより得ることができる。このとき、混合方法としては、液体媒質の非存在下で混合する方法が、液体媒質の分離操作や再結晶が不要であり、カルボン酸アンモニウム基を有するモノマーを簡便に製造することができるので、より好ましい。また、液体媒質の非存在下で混合する場合、反応速度を高めるために乳鉢中で結晶をすりつぶしながら混合することが好ましい。

【0052】

上記カルボキシル基を有する共役ジエンとしては、例えば、ムコン酸（（Z，Z）-ムコン酸、（E，E）-ムコン酸、または（E，Z）-ムコン酸）等の α ， β -不飽和二塩基性カルボン酸；ソルビン酸、ブタジエンカルボン酸、アルキル置換ブタジエンカルボン酸等の α ， β -不飽和一塩基性カルボン酸等が挙げられる。

【0053】

上記アミンとしては、特に限定されるものではなく（常温で固体でも液体でも気体でもよい）、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、エタノールアミン、ベンジルアミン、ドデシルアミン、1-ナフチルメチルアミン等の第1級アミン；第2級アミン

；アンモニア等が挙げられる。これらのうち、アミンとしては、カラム構造を作り易いことから、第1級アミンが好ましい。また、アミンとして、カラム構造を作り易い分子構造（例えば、ベンゼン環を有する基、ナフタレン環を有する基、長鎖アルキルを有する基等）を持つアミン、具体的には、炭素数7以上（より好ましくは炭素数9以上）の直鎖アルキルアミンまたはアリール基を持つアミンであることが好ましく、ベンジルアミン、ドデシルアミン、および1-ナフチルメチルアミンからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましく、1-ナフチルメチルアミンが特に好ましい。

【0054】

カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子は、上述したカルボン酸アンモニウム基を有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま、重合させる方法により得ることができる。このとき、モノマー分子は、層状結晶の結晶格子の支配下で最小限の動きを伴って重合し、トポケミカル重合が進行する。これにより、繰り返し構造単位の数、一般に10～10,000,000の範囲内、典型的には100～100,000である層状結晶構造の結晶性有機高分子が生成する。

【0055】

このとき、重合方法としては、液体媒質の非存在下で重合する方法が、液体媒質の分離操作や再結晶が不要であり、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子を簡便に製造することができるので、より好ましい。また、液体媒質の非存在下で混合する場合、反応速度を高めるために乳鉢中で結晶をすりつぶしながら混合することが好ましい。

【0056】

上記カルボキシル基を有する結晶状態のモノマーの重合方法は、カルボキシル基を有する結晶状態のモノマーに対し、結晶状態において可視光（太陽光）、紫外線、X線、 γ 線等の放射線を照射することにより重合させる放射線重合（光固相重合）であってもよく、加熱によって重合を進行させる熱重合であってもよい。

【0057】

放射線重合法と熱重合法とを比較すると、透過性の高いX線や γ 線を用いた放射線重合の場合、結晶全体で均一に開始反応が起こり、歪みや欠陥が特に少ない重合体結晶が作成できる。したがって、得られる結晶の純度の点では放射線重合法（特にX線や γ 線を用いた場合）が有利である。一方、熱重合の場合、紫外線、X線、 γ 線等による放射線重合と比べはるかに簡単な装置で重合を行うことができる、X線や γ 線等を用いた場合のような被爆の危険性が全くなく安全性が高い等の利点がある。また、熱重合では、温度を制御するだけで結晶性有機高分子を容易に製造することができる。また、一定温度で熱重合を行えば、結晶状態のモノマーを一定温度に保持することができるので、重合を結晶全体で重合させることができ、均質な（歪の少ない高品質の）結晶性有機高分子を得ることができる。なお、上記熱重合と放射線重合とを併用してもよく、その場合、重合の速度を顕著に加速することができる。

【0058】

熱重合の場合、重合温度は、得られたモノマーが重合を開始する温度であればよいが、上記モノマーの融点あるいは分解温度より低い温度、つまり、モノマーの結晶構造が変化しない温度であることが好ましい。これにより、モノマーを結晶状態に保持したまま熱重合を行うことができる。ここで、融点より低い温度は、モノマーが融解を開始する温度より低い温度であることが好ましい。さらに、(Z, Z)-ムコン酸アンモニウムの分解温度より低い温度は、モノマーが分解を開始する温度より低いことが好ましい。さらに、熱重合における温度は、モノマーが分解を開始する温度以上の場合には、モノマーの重合の速度が速く、かつ上記重合の速度と分解の速度と差が大きい温度であることが好ましい。

【0059】

次に、カルボキシル基を有する結晶性有機高分子について説明する。

【0060】

カルボキシル基を有する結晶性有機高分子は、層状構造をもち、カルボキシル基を有する結晶性有機高分子であれば、特に制限なく用いることができるが、カルボキシル基を有する共役ジエンの重合体、例えばポリムコン酸やポリソルビン酸、ポリブタジエンカルボン酸などが好ましく、ポリムコン酸およびポリソルビ

ン酸がさらに好ましい。

【0061】

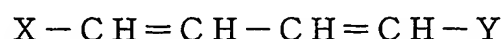
カルボキシル基を有する結晶性有機高分子は、分解可能なカルボキシル基誘導体基を少なくとも1つ有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま、重合させた後、加水分解する方法により得ることができる。

【0062】

モノマーが有する分解可能なカルボキシル基誘導体基とは、カルボキシル基から誘導される置換基であって、かつ、加水分解や熱分解によってカルボキシル基に変換可能な置換基である。上記分解可能なカルボキシル基誘導体基としては、例えば、カルボキシル基とアルコールとを反応させることにより得られるエステル基（一般式 —COOR ；Rは炭化水素基で表される置換基）、カルボキシル基とアミンまたはアンモニアとを反応させることにより得られるカルボン酸アンモニウム基等が挙げられる。したがって、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーとは、言い換えれば、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有する、分解可能なカルボン酸誘導体、例えば、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するエステル、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するカルボン酸アンモニウム等である。なお、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、1分子中に異なる2種類以上のカルボキシル基誘導体基を有するものであってもよい。

【0063】

また、上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、付加重合可能な不飽和結合を少なくとも1つ有するものであればよいが、共役ジエン部分を有するものが好ましい。したがって、上記モノマーは、分解可能なカルボキシル基誘導体基を有する共役ジエンであることが好ましい。上記共役ジエンとしては、以下の一般式



で表されるものが代表的である。ここで、XとYとは互いに独立であり、Xはエステル基やカルボン酸アンモニウム基等の分解可能なカルボキシル基誘導体基から選択され、Yは、カルボキシル基、カルボキシル基誘導体基（エステル基、ア

ミド基、カルボン酸アンモニウム基等)、官能基を有してもよい炭化水素基、または水素から選択される。エステル基、アンモニウム塩等のカルボキシル基誘導体基は、例えば、 COOR^1 、 COONH_4 、 COONH_3R^2 などとして表すことができる。ここで、 R^1 、 R^2 は、それぞれ独立して、官能基を有してもよい炭化水素基であり、結晶状態においてカラム構造を作り易い分子構造を持つ基(例えば、ベンゼン環を有する基、ナフタレン環を有する基、長鎖アルキル(特に、炭素数8以上であることが好ましい)を有する基等)を有することが好ましい。なお、上記一般式で表される共役ジエンにおいて、共役ジエン部分の炭素に直接結合している水素の一部を炭化水素基に置換してもよい。

【0064】

上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、Xがエステル基である場合、ムコン酸、ソルビン酸、ブタジエンカルボン酸、アルキル置換ブタジエンカルボン酸等のようなカルボキシル基を有する共役ジエンと、アルコールとを混合し、従来公知の方法で縮合することにより得ることができる。この場合、加熱を伴うことなく縮合することが好ましく、例えば、縮合剤等を用いることができる。

【0065】

上記アルコールとしては、特に限定されるものではなく、メタノール、エタノール、クロロエタノール、プロモエタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、プロモベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコール、エトキシベンジルアルコール、フェノキシベンジルアルコール、ナフチルメチルアルコール、ドデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール等の第1級アルコール;第2級アルコール;第3級アルコール等が挙げられ、第1級アルコールがより好ましい。これらのうち、結晶状態においてカラム構造を作り易い分子構造を持つアルコール、具体的には、ベンジルアルコール、クロロベンジルアルコール、プロモベンジルアルコール、メチルベンジルアルコール、エチルベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコー

ル、エトキシベンジルアルコール、フェノキシベンジルアルコールからなる群より選択される少なくとも1種の化合物が好ましく、クロロベンジルアルコール、プロモベンジルアルコール、メトキシベンジルアルコールが特に好ましい。

【0066】

上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有するモノマーは、Xがカルボン酸アンモニウム基である場合、すなわちカルボン酸アンモニウム基を有するモノマーである場合には、前述した通りの方法で製造できる。

【0067】

上記分解可能なカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子は、上述した分解可能なカルボキシル基誘導体基を少なくとも1つ有する結晶状態のモノマーを、結晶状態のまま、重合させることにより得られる。このときの重合方法としては、前述した放射線重合および／または熱重合を採用できる。

【0068】

次に、上記重合により得られたカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子を分解して、カルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子に変換し、結晶性有機高分子から脱離したアミンやアルコールなどを除去してカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子を単離する。このときの分解の方法としては、層状結晶構造を保持できる方法であればよく、結晶を加熱することにより熱分解する方法や、塩酸等の酸を用いてカルボキシル基誘導体基を有する層状の結晶性有機高分子を固相加水分解する方法などを用いることができる。これらの方法のうち、液体媒質を使用しない点で、熱分解による方法がより好ましい。なお、酸を用いて加水分解する方法としては、例えば、2, 5-ポリムコン酸アンモニウムの結晶を塩酸のメタノール溶液（水を含む）または水溶液に含浸させる方法がある。

【0069】

以上のようにして、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子またはカルボキシル基を有する層状の結晶性有機高分子から、金属イオン含有結晶性有機高分子が得られる。

【0070】

本発明に係る金属微粒子分散高分子の製造方法では、次に、上記の金属イオン含有結晶性有機高分子に対し、上記金属イオン含有高分子中の金属イオンを還元して金属微粒子を生成させる。

【0071】

金属イオンの還元反応は、還元剤としてアルコールを用いる方法、還元剤として水素ガスを用いる方法、 NaBH_4 、ヒドラジン、アルキルボラン等の化学還元剤を用いる方法、種々のエネルギーを用いて分解還元する方法、たとえば可視光、紫外光などを用いる光還元法、 γ 線照射法、熱分解法、電気化学的方法、超音波を用いる方法などで行うことができるが、光結晶性有機高分子の層状結晶構造を確実に保持できるように、温和な条件で行うことが好ましい。具体的には、金属イオンが銀イオンや金イオンである場合、可視光や紫外光などを用いる光還元によって還元を行うことが好ましい。また、金属イオンが、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウムなどの白金族元素の陽イオンである場合、アルコールを還元剤として用いるなどの温和な還元条件で還元を行うことが好ましい。

【0072】

以上のようにして、本発明に係る金属微粒子分散高分子が得られる。本発明に係る金属微粒子分散高分子は、各種用途に利用可能であり、高分子材料、有機合成、触媒、電気・電子材料分野での応用展開が期待できる。例えば、銀微粒子を含む金属微粒子分散高分子は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、光学材料、電子材料などとして利用可能である。また、銀微粒子以外の金属微粒子、例えば、金微粒子、白金族元素（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金）微粒子、ニッケル微粒子、銅微粒子、亜鉛微粒子等を含む金属微粒子分散高分子は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒、反応触媒（異性化触媒、水素化触媒、ヒドロホルミル化触媒、ヒドロシリル化触媒などを含む）、光学材料、電子材料などとして利用可能である。

【0073】

また、以上の説明では、本発明に係る金属イオン含有高分子を金属微粒子分散高分子の製造方法における製造中間体として用いていたが、本発明に係る金属イオン含有高分子は、それ自体で各種用途に利用可能である。例えば、金属イオン

として銀イオンを含む金属イオン含有高分子は、抗菌剤、抗かび剤、酸化触媒などとして利用することができる。また、金属イオンとして、銀イオン以外の金属イオン、例えば金イオン、白金族元素イオン、銅イオン、亜鉛イオン等を含む金属イオン含有高分子は、抗菌剤、抗かび剤、反応触媒（異性化、水素化、ヒドロホルミル化、ヒドロシリル化などを含む）などとして利用することができる。

【0074】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0075】

〔測定装置・条件〕

以下の実施例におけるIRスペクトル（赤外吸収スペクトル）は、日本分光株式会社製のフーリエ変換赤外分光光度計「Herchel FT-IR-430」を用いて、KBr錠剤法で測定した。

【0076】

また、以下の実施例における粉末X線回折は、理学電機株式会社製のX線回折測定装置「RINT2100」を用いて、CuK α , $e=1.5418\text{\AA}$ の条件で測定した。

【0077】

また、以下の実施例におけるEPMA（Electron Probe MicroAnalyser；電子プローブ微量分析器）分析は、エネルギー分散型X線検出器を装備したEPMA（日本電子株式会社製の「JSM-5800型」）を用いて、加速電圧20kVの条件で測定した。

【0078】

また、以下の実施例におけるSEM（走査型電子顕微鏡）像は、株式会社日立製作所製のSEM「S-3500」を用いて、加速電圧25kVの条件で撮像した。

【0079】

また、以下の実施例におけるTEM（透過型電子顕微鏡）像は、日本電子株式

会社製のTEM「JEM-2000FX型」を用いて、加速電圧200kVの条件で撮像した。

【0080】

また、以下の実施例における紫外可視拡散スペクトルは、積分球装置を装備した日本分光株式会社製の紫外可視分光光度計「V-550DS」を用いて測定した。

【0081】

〔ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの合成〕

まず、光固相重合によりトポケミカル重合（結晶状態を保持したままでの受号）が可能な結晶（カルボン酸アンモニウム基含有モノマー）である（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の合成を行った。

【0082】

（Z、Z）-ムコン酸の結晶0.9291g（ 6.54×10^{-3} モル）と、常温で液体であるベンジルアミン1.4012g（ 1.31×10^{-2} モル）とを、常温で、乳鉢で30分すりつぶし反応させた。

【0083】

反応により得られた生成物のIRスペクトルは、カルボキシル基に基づく 1710 cm^{-1} の吸収ピークが確認されず、カルボキシレートに基づく 1560 cm^{-1} の吸収ピークが確認された。また、反応により得られた生成物は、粉末X線回折測定において、溶媒中での反応後に再結晶によって単離を行う従来の方法で作成した（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶の回折パターンと同じ回折パターンを示した。これらにより、反応が定量的に進行し、（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶が得られたことが分かった。

【0084】

次に、合成した（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶に対し、高圧水銀灯を用いて30℃で72時間、紫外線を照射した。これにより、（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウムの光固相重合が進行し、溶媒に不溶の生成物が得られた。照射終了後、メタノールで未反応の単量体（（Z、Z）-ムコン酸ベンジルアンモニウム）を抽出し、生成物を単離したところ、針状結晶が得られ

た。

【0085】

単離された生成物の IR スペクトルにおいて、共役ジエンによる 1580 cm^{-1} の吸収ピークが消失したことにより、(Z, Z) - ムコン酸ベンジルアンモニウムが重合し、カルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子としての 2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの針状結晶が生成したことが確認された。2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの収率は 30 % であった。

【0086】

〔実施例 1〕

前述の方法で合成したカルボン酸アンモニウム基を有する層状の結晶性有機高分子としての 2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウム 0.2925 g を、金属イオンを含む物質としての 1 mol/L 水酸化リチウムのメタノール溶液 20 ml に 30 分間含浸させた。

【0087】

反応後の IR スペクトルには、図 2 に示すように、2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムのフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 1586 cm^{-1} にカルボキシレート吸収がみられた。このことから、反応生成物として、2, 5 - ポリムコン酸の層状結晶（層状の結晶性高分子）の層間にリチウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5 - ポリムコン酸リチウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。なお、参考のために、2, 5 - ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの熱分解により得られた 2, 5 - ポリムコン酸の IR スペクトルを図 1 に示している。

【0088】

また、粉末 X 線回折測定において、図 5 (b) に示すように、回折ピークが得られたことから反応後も結晶性を保持していることを確認した。なお、参考のために、2, 5 - ポリムコン酸の粉末 X 線回折測定結果を図 5 (a) に示している。

【0089】

〔実施例 2〕

実施例 1 と同様に、前述の方法で合成した 2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶 0. 2881 g を水酸化ナトリウムの 1 mol/L メタノール溶液 20 ml に 30 分間含浸させることで、ナトリウム塩への変換を行った。

【0090】

反応後の IR スペクトルには、図 3 に示すように、ベンジルアンモニウム塩のフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 1576 cm^{-1} にカルボキシレーターの吸収がみられた。反応生成物として、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にナトリウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸ナトリウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。

【0091】

粉末 X 線回折測定において、図 5 (c) に示すように、回折ピークが得られたことから、反応後も結晶性（層状結晶構造）を保持していることが確認された。

【0092】

このようにして得られたポリムコン酸ナトリウムは、水や 0. 1 mol/l 以下の水酸化ナトリウム水溶液には溶解してしまい層状構造を保持できないが、0. 25 mol/l 以上の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液には不溶であった。このため、ポリムコン酸ナトリウムは、0. 25 mol/l 以上の高濃度の水酸化ナトリウム水溶液中では、層状構造を保持したままイオン交換可能であることがわかった。低濃度の水溶液でポリムコン酸ナトリウムが溶解するのは、結晶性有機高分子中の層間のイオン濃度が高いため、浸透圧により水が層内に浸入するためと考えられる。

【0093】

なお、ポリムコン酸ベンジルアンモニウム結晶を固相加水分解や熱分解によってポリムコン酸結晶に変換、単離した後に、同様の反応を行なってもポリムコン酸ナトリウムが得られた。

【0094】

〔実施例 3〕

実施例1と同様に、前述の方法で合成した2, 5-ポリムコン酸ベンジルアンモニウムの結晶0.1945 gを水酸化カリウムの1 mol/Lメタノール溶液20 mlに30分間含浸させることで、カリウム塩への変換を行った。

【0095】

反応後のIRスペクトルには、図4に示すように、ベンジルアンモニウム塩のフェニル基に由来する多くのピークが消失し、 1572 cm^{-1} にカルボキシレーターの吸収がみられた。このことから、反応生成物として、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間にカリウムイオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸カリウム（金属イオン含有高分子）が定量的に得られたことが確認された。

【0096】

粉末X線回折測定において、図5（d）に示すように、回折ピークが得られたことから反応後も結晶性（層状結晶構造）を保持していることが確認された。

【0097】

〔実施例4〕

実施例2で合成したポリムコン酸ナトリウム0.057 gを硝酸銀の1 mol/L水溶液10 mLに1時間含浸させることで、ナトリウムイオンから銀イオンへのイオン交換を行った。反応後の結晶性有機高分子のEPMA分析において、図6に示すように、ナトリウムイオンに基づくピークが確認されず、銀イオンに由来するピークが確認された。このことから、結晶性高分子が固体状態を保ったまま、ナトリウムイオンが定量的に銀イオンに変換され、2, 5-ポリムコン酸の層状結晶の層間に銀イオンがインターカレートされた構造を持つ、2, 5-ポリムコン酸銀（金属イオン含有高分子）の結晶が得られたことがわかった。

【0098】

また、この2, 5-ポリムコン酸銀結晶の粉末X線回折では、図8に示すように、ポリムコン酸ナトリウム結晶に対して回折パターンが変化していることが確認された。

【0099】

〔実施例5〕

実施例4と同様のイオン交換反応を、硝酸銀の1mol/L水溶液10mLに代えて、低濃度の硝酸銀溶液（硝酸銀の0.1mol/Lメタノール溶液）を用いる以外は実施例4と同様の条件で行った。

【0100】

反応後の結晶性有機高分子（2,5-ポリムコン酸銀の結晶）のEPMA分析において、図7に示すように、銀イオンに由来するピークは確認されたが、ナトリウムイオンによるピークも明らかに認められた。したがって、実施例4と実施例5とを比較すると、実施例4の方がナトリウムイオンから銀イオンへの変換率が高いことが分かった。

【0101】

〔実施例6〕

実施例4で得られた2,5-ポリムコン酸銀の結晶に高圧水銀灯を用いて1時間光照射することにより、銀イオンの光還元を行った。その結果、銀微粒子が生成し、結晶性有機高分子が暗紫色に着色した。すなわち、2,5-ポリムコン酸結晶中に銀微粒子が分散された結晶性有機高分子（銀微粒子分散高分子）が得られた。

【0102】

銀微粒子分散高分子のSEM像（走査型電子顕微鏡写真）の観察において、図9に示すように、繊維状のポリマー構造が確認され、銀イオンを銀微粒子へ変換した後も、出発原料であるポリムコン酸ベンジルアンモニウムの針状結晶の形態が保持されていることが確認された。

【0103】

また、銀微粒子分散高分子の低倍率のTEM像（透過型電子顕微鏡写真）では、図10に示すように、銀微粒子分散高分子の針状結晶部分（結晶性有機高分子部分）が色の濃い部分として確認できた。また、銀微粒子分散高分子の結晶性有機高分子部分を拡大したTEM像では、図11に示すように、多くの黒い銀微粒子の粒が確認された。これらのTEM像の観察から、結晶性有機高分子中に銀微粒子が均一に分散していることが確認できた。また、銀微粒子の粒径は、数nm～数十nmであることがわかった。結晶性有機高分子中で光還元により銀微粒子

を生成することで、微粒子が大きく成長することが抑制されていると考えられる。

【0104】

得られた銀微粒子分散結晶性有機高分子の紫外可視拡散反射スペクトルにおいて、図12に示すように、銀微粒子の生成に基づく可視領域での吸収（450 nm付近）が確認された。

【0105】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を提供できる。

【0106】

また、本発明によれば、金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子を簡便な操作で製造することができる。

【0107】

また、本発明によれば、前述した金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を提供できる。

【0108】

また、本発明によれば、前述した金属微粒子分散高分子の製造に用いる中間体として好適であり、また、各種用途に好適に利用可能な新規の金属イオン含有高分子を簡便に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

ポリムコン酸のIRスペクトルを示すグラフである。

【図2】

ポリムコン酸リチウムのIRスペクトルを示すグラフである。

【図3】

ポリムコン酸ナトリウムのIRスペクトルを示すグラフである。

【図4】

ポリムコン酸カリウムのIRスペクトルを示すグラフである。

【図5】

粉末X線回折測定結果を示すグラフであり、(a)はポリムコン酸、(b)はポリムコン酸リチウム、(c)はポリムコン酸ナトリウム、(d)はポリムコン酸カリウムの粉末X線回折測定結果を示す。

【図6】

硝酸銀水溶液を用いた銀イオン交換反応によって得られたポリムコン酸銀のEPMA分析結果を示す図である。

【図7】

低濃度の硝酸銀メタノール溶液を用いた銀イオン交換反応によって得られたポリムコン酸銀のEPMA分析結果を示す図である。

【図8】

銀イオン交換反応前後の粉末X線回折測定結果を示すグラフであり、(a)はポリムコン酸ナトリウムの粉末X線回折測定結果、(b)は銀イオン交換反応によって得られたポリムコン酸銀の粉末X線回折測定結果を示す。

【図9】

銀微粒子分散結晶性有機高分子のSEM像(倍率600倍)を示す図である。

【図10】

銀微粒子分散結晶性有機高分子のTEM像(倍率20000倍)を示す図である。

【図11】

銀微粒子分散結晶性有機高分子のTEM像(倍率500000倍)を示す図である。

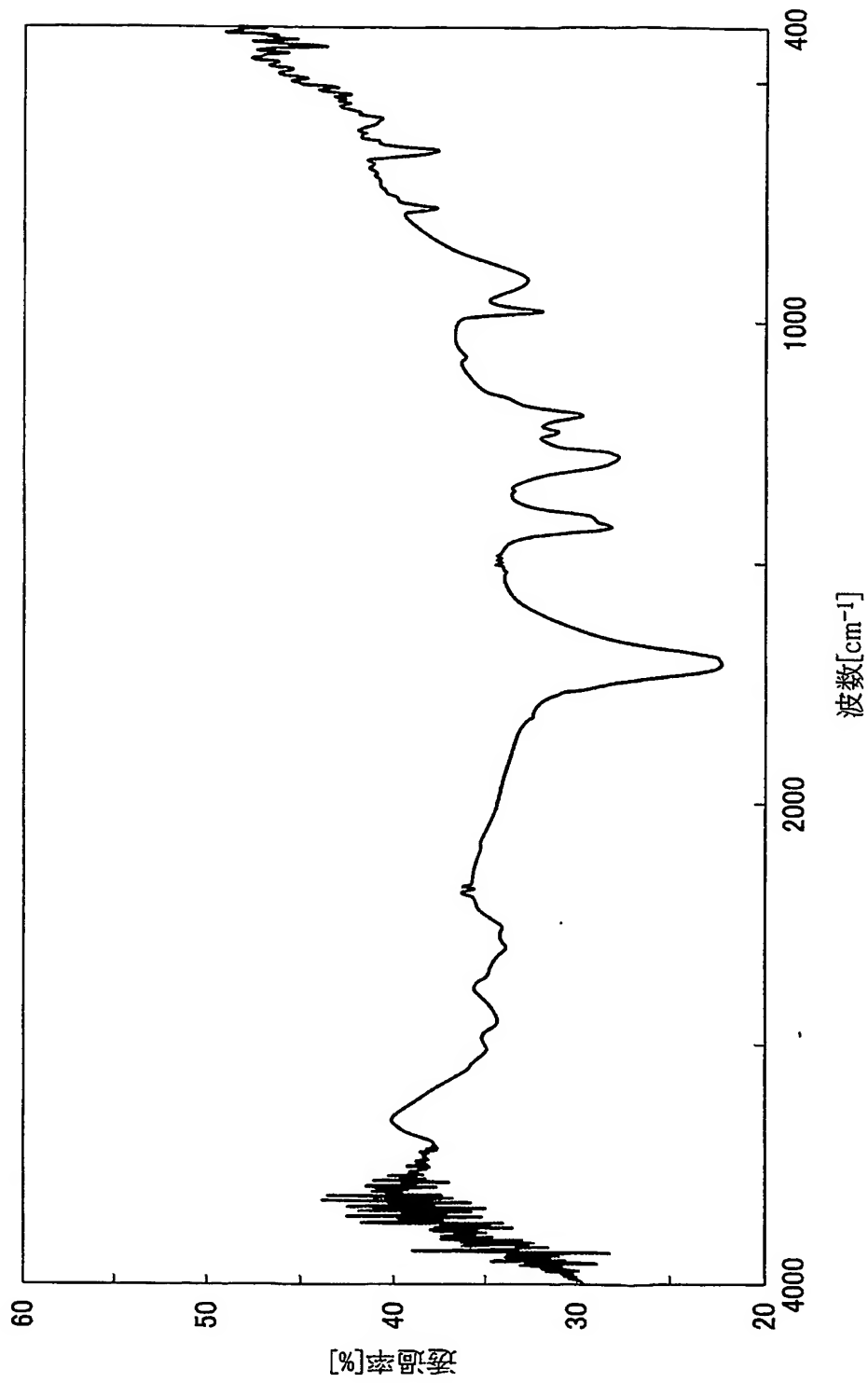
【図12】

銀微粒子分散結晶性有機高分子の紫外可視拡散反射スペクトルを示すグラフで

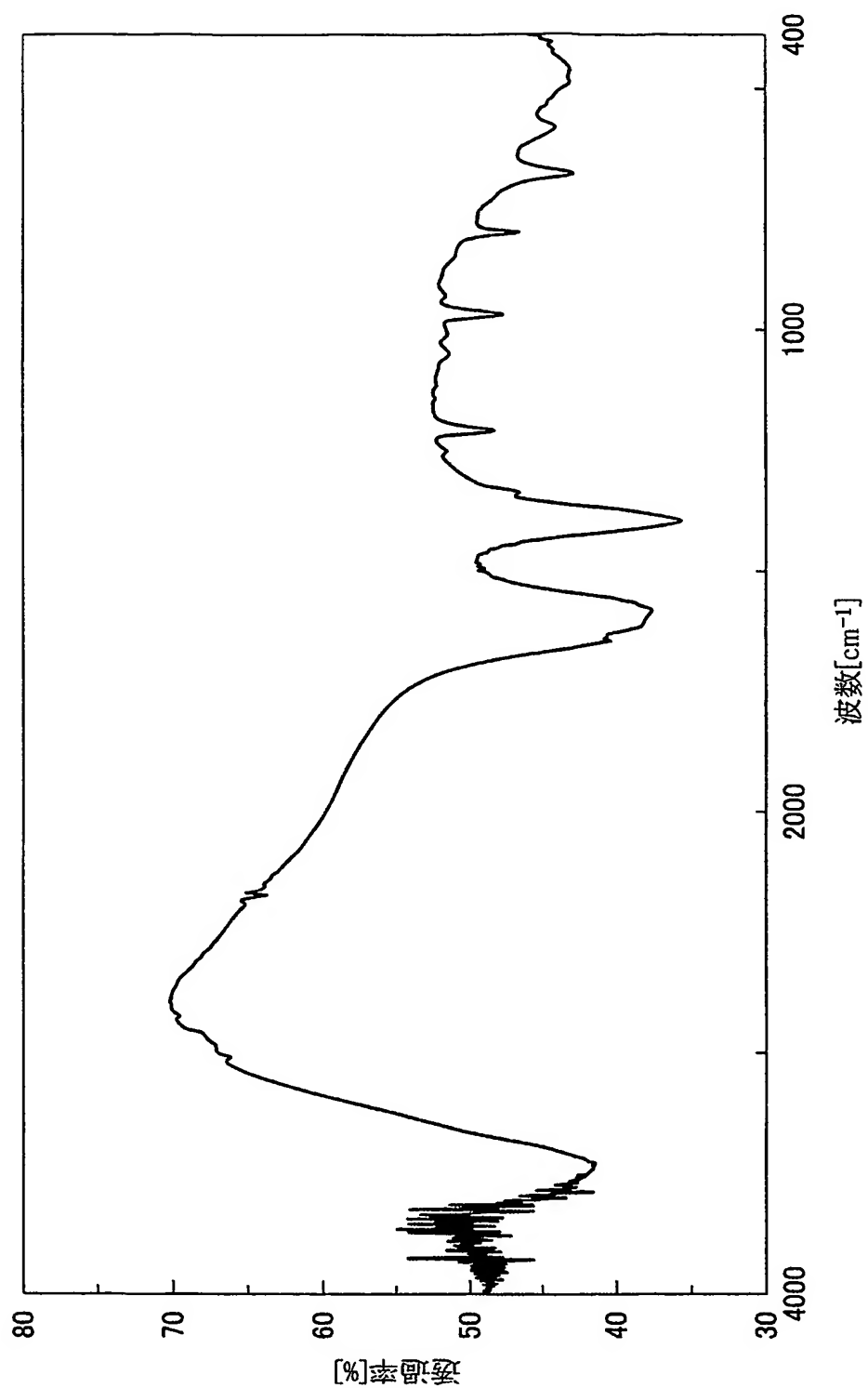
ある。

【書類名】 図面

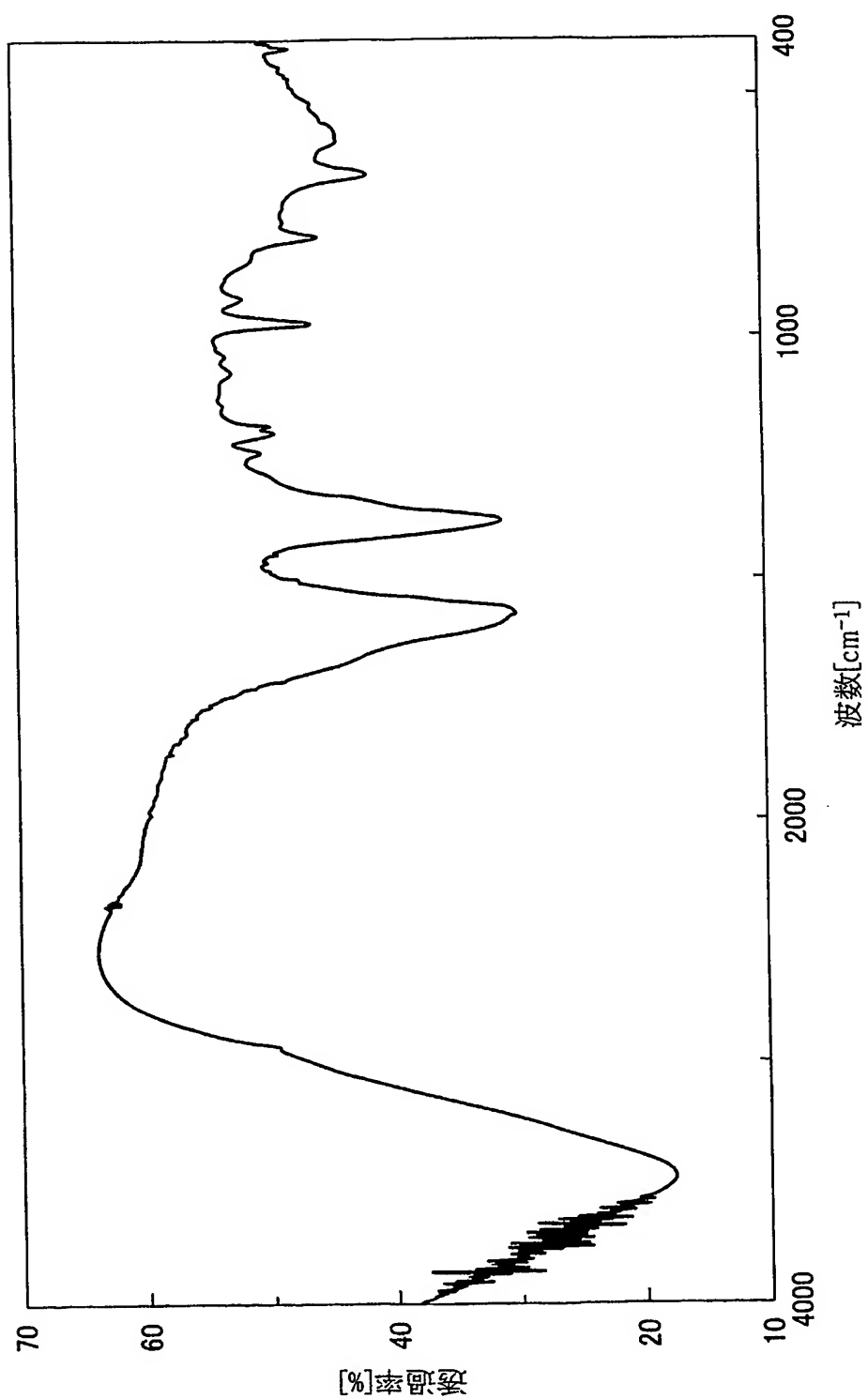
【図 1】



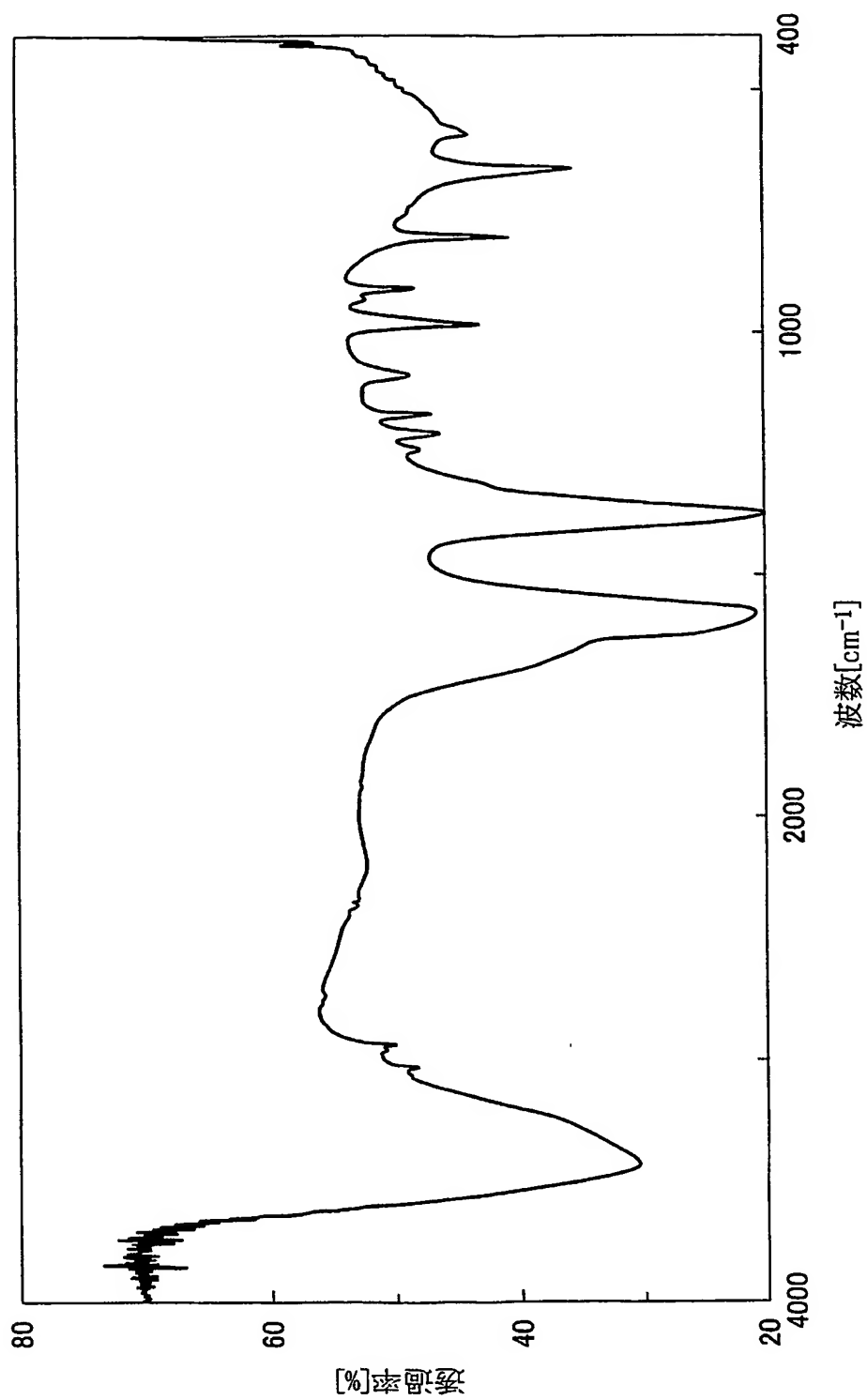
【図 2】



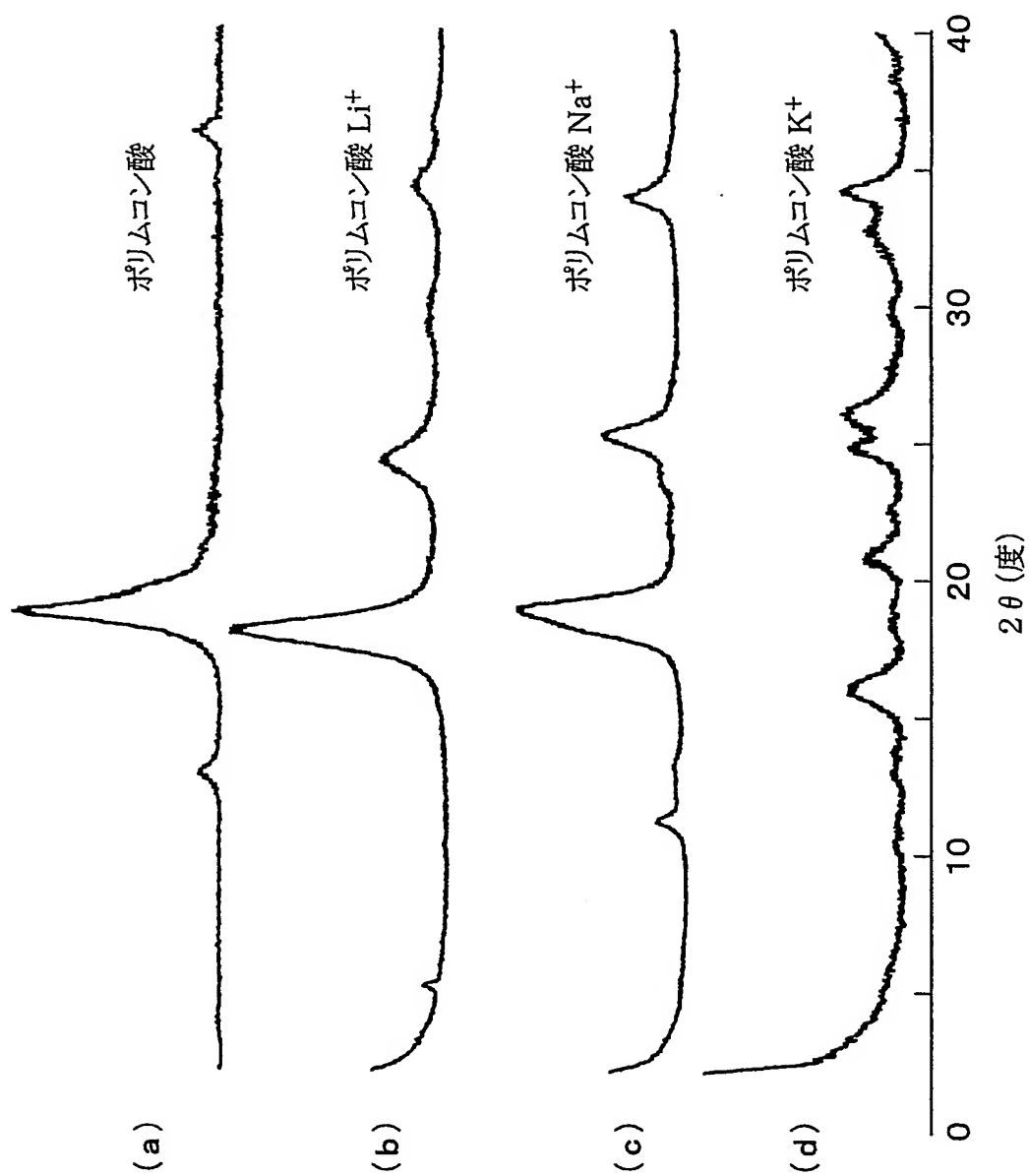
【図 3】



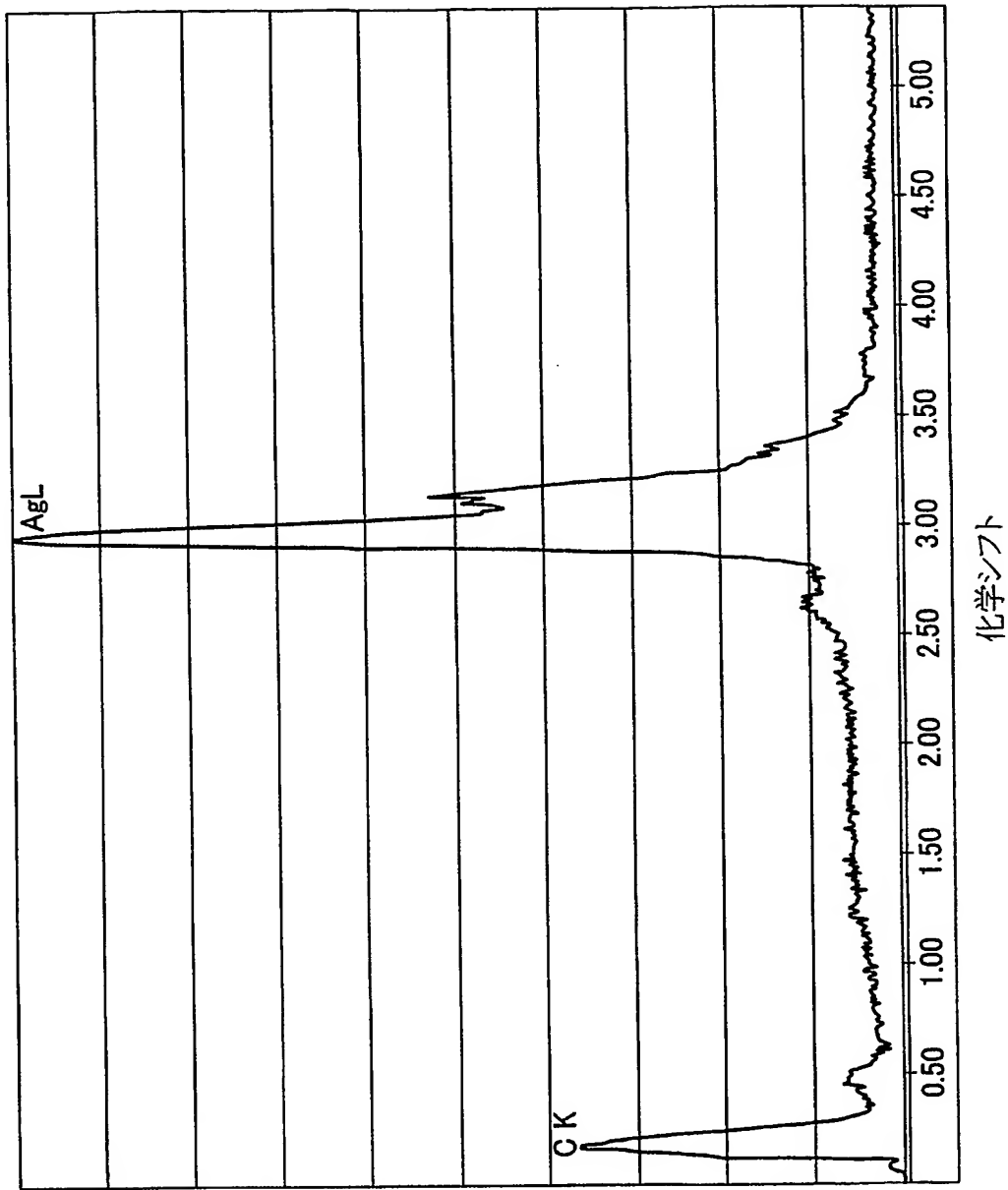
【図 4】



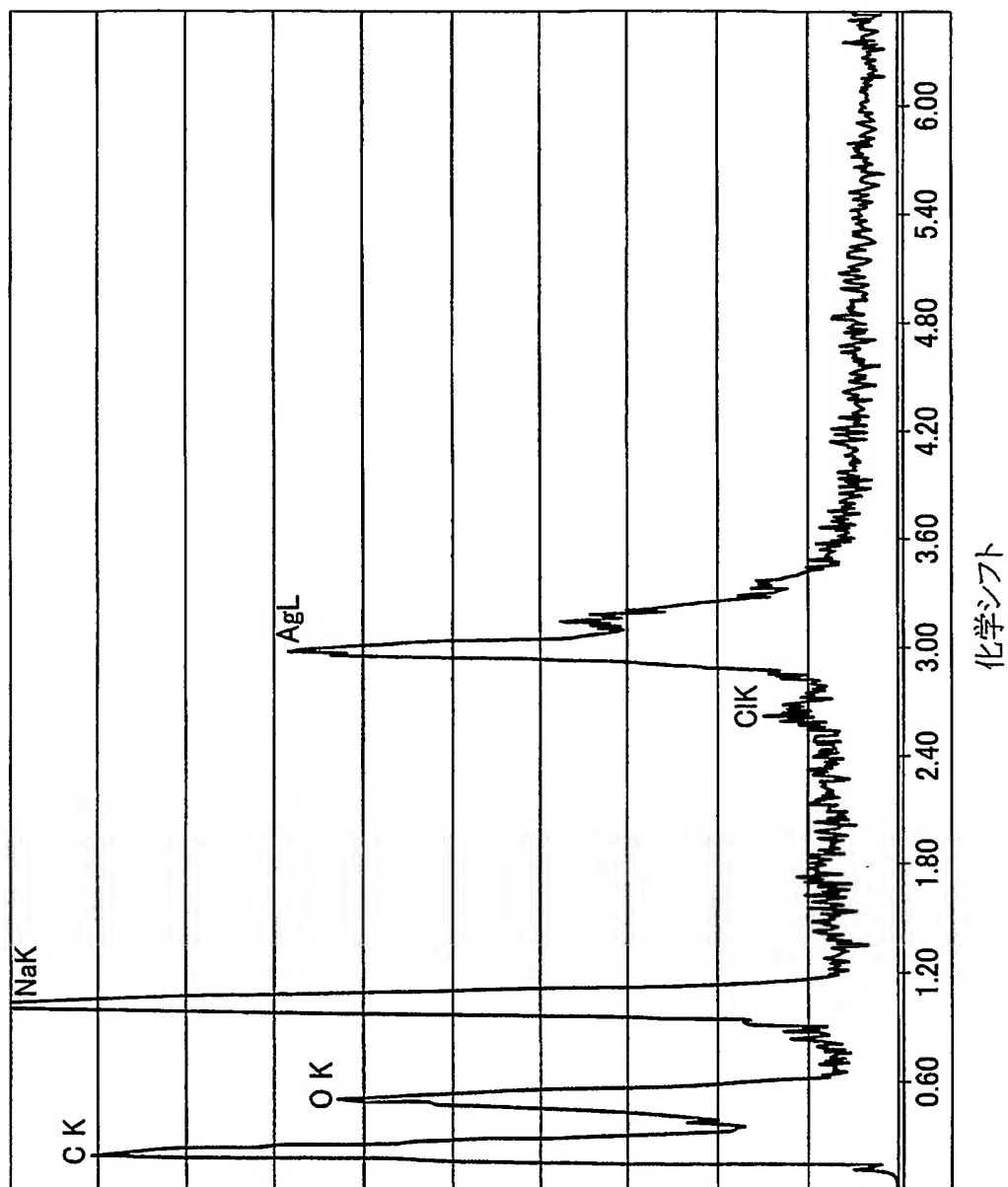
【図 5】



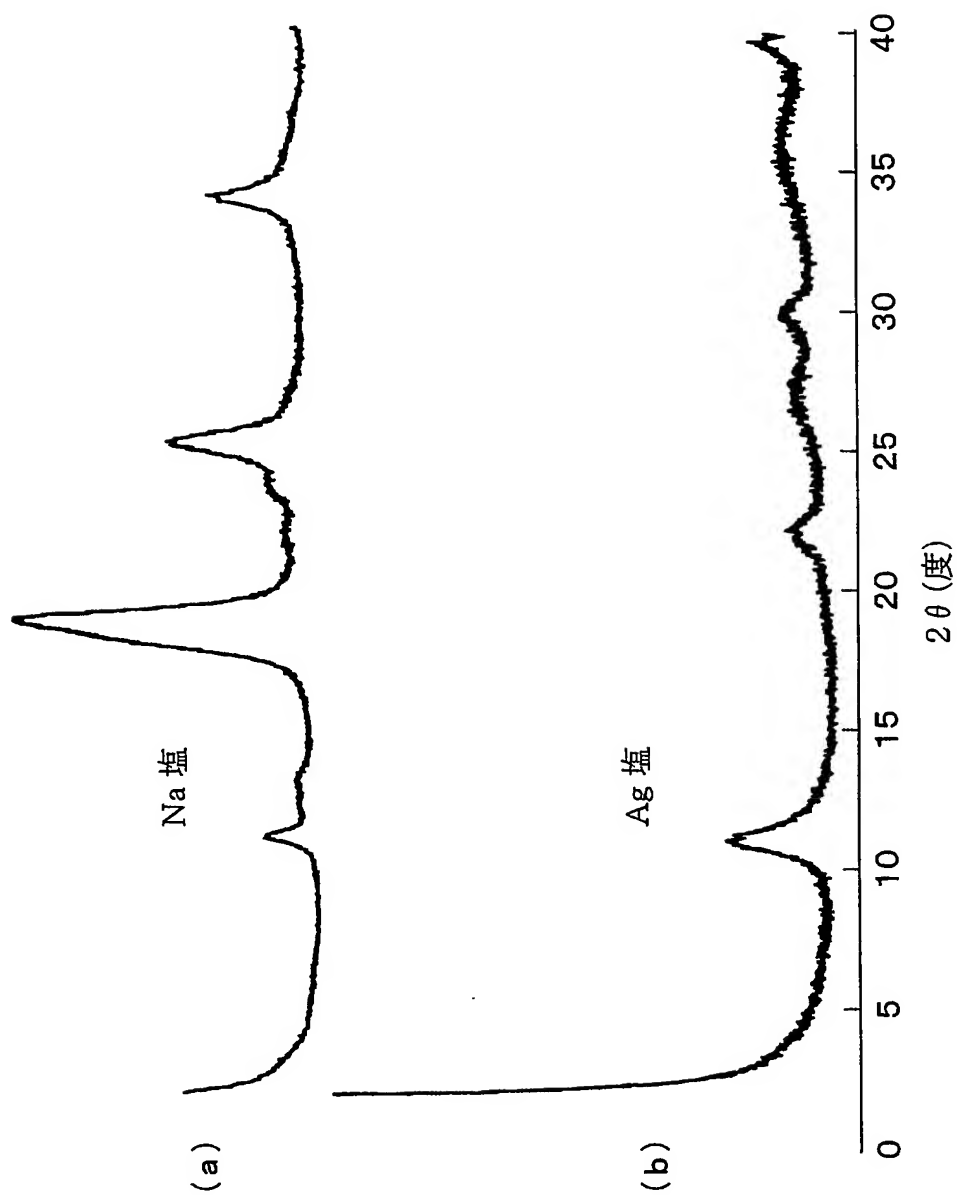
【図 6】



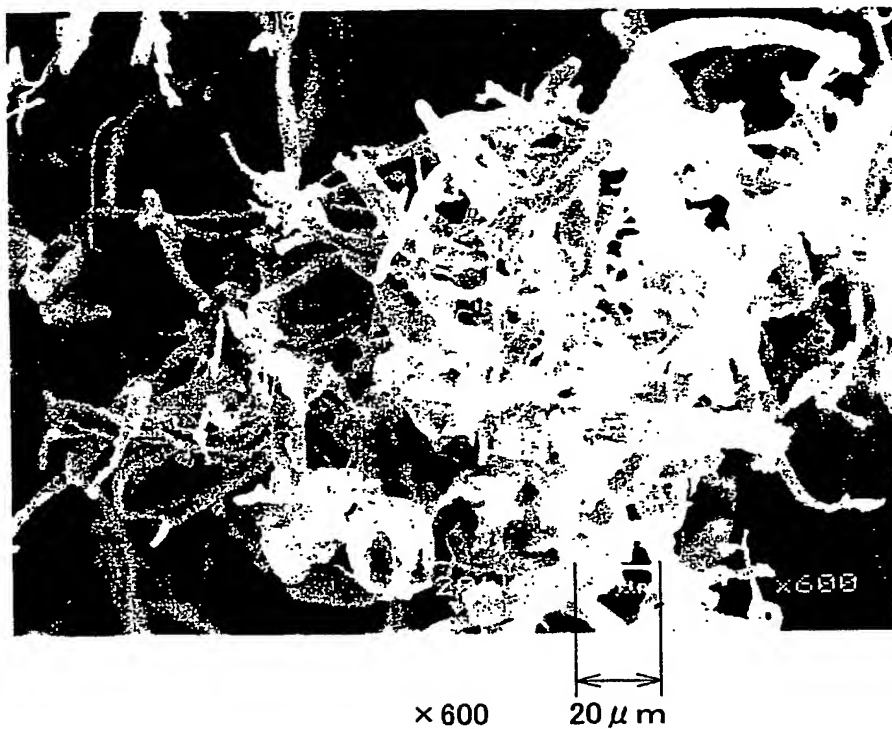
【図 7】



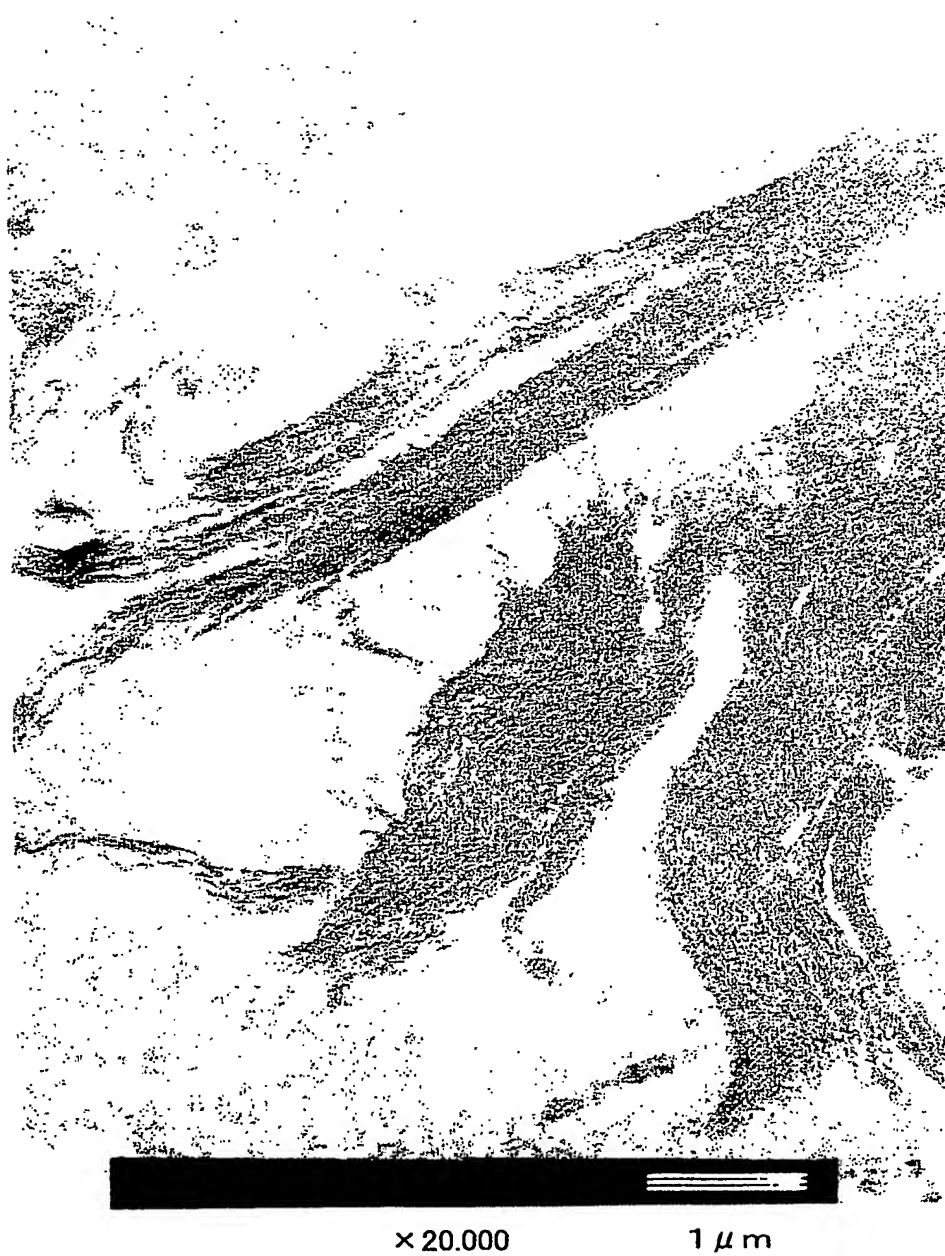
【図 8】



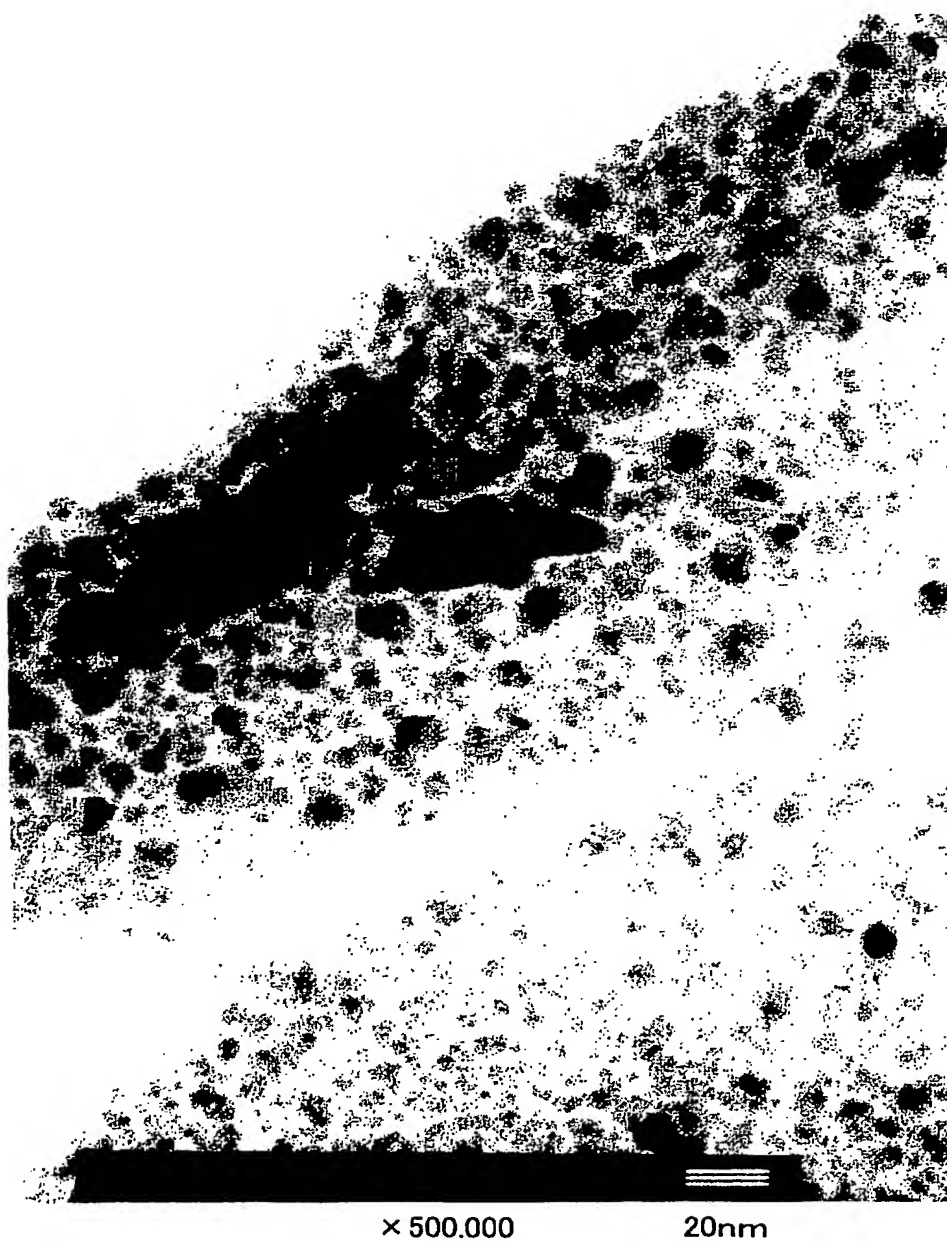
【図9】



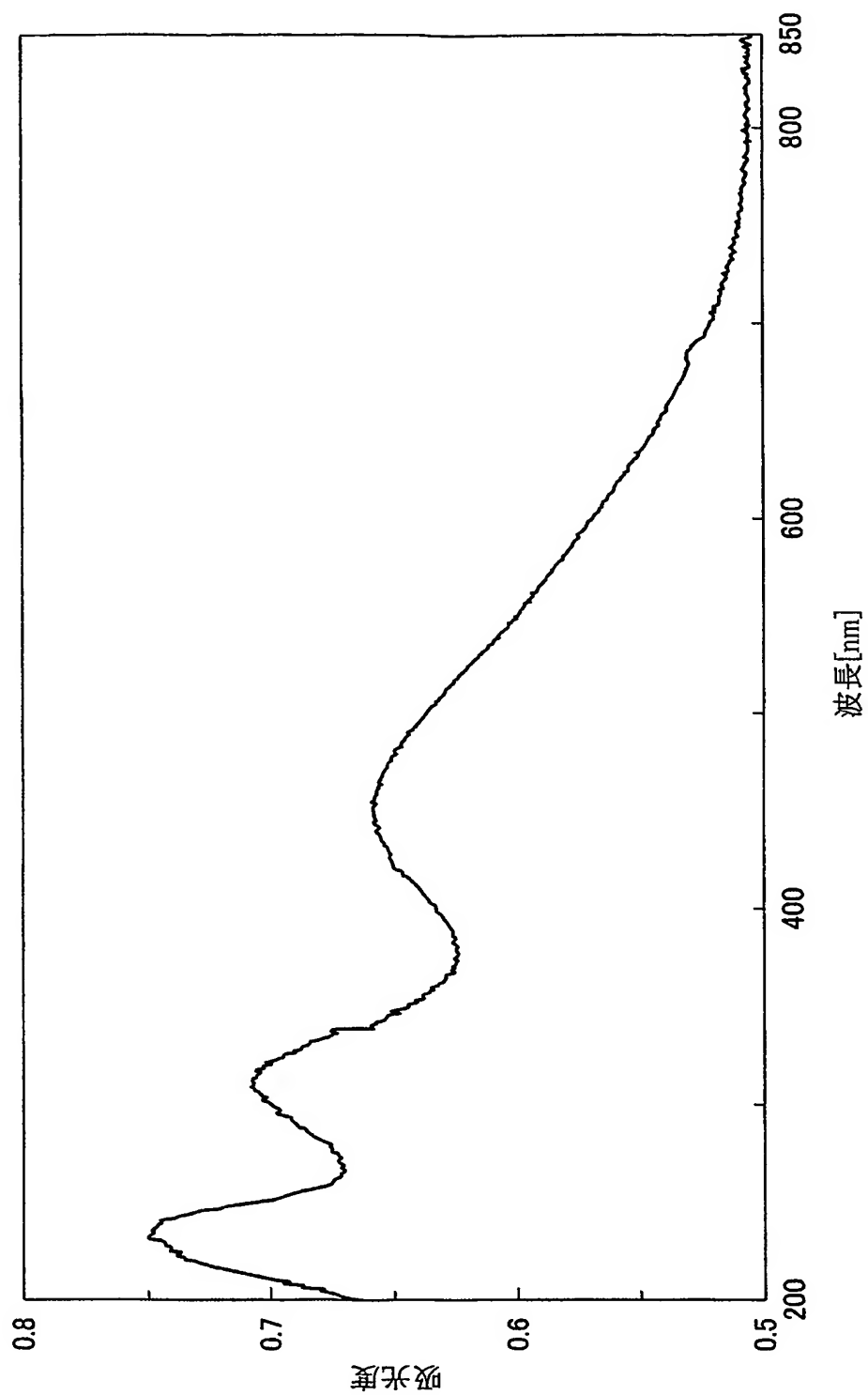
【図10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属微粒子がナノレベルの大きさで有機高分子中に分散され、また、従来の非晶性または部分結晶性の有機高分子を用いた有機／無機複合材料に対して各種の特性の向上が図れる新規な金属微粒子分散高分子およびその製造方法、並びにその製造中間体として好適に用いられる新規な金属イオン含有高分子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリムコン酸のアンモニウム塩等のような、酸性基および／またはそのアンモニウム塩を有する層状の結晶性有機高分子と、アルカリ金属イオン等の金属イオンを含む物質とを混合することで、酸性基を有する層状の結晶性有機高分子の層間に金属イオンがインターカレートされた構造を持つ金属イオン含有高分子を調製する。次いで、必要に応じて金属イオンの交換反応を行った後、金属イオンを還元して金属微粒子を生成させることにより、結晶性有機高分子中に金属微粒子が分散された金属微粒子分散高分子を得る。

【選択図】 なし

特願 2002-267341

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団